

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-239547

(43) 公開日 平成4年(1992)8月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K Y	7142-4 J		
C 0 8 K 5/3492	L K X	7167-4 J		
C 0 8 L 25/00	L D T	9166-4 J		
	L E D	9166-4 J		
71/12	L Q P	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 11 頁)

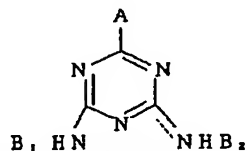
(21) 出願番号	特願平3-5713	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22) 出願日	平成 3 年 (1991) 1 月 22 日	(72) 発明者	堀尾 光宏 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖 5 番 1 旭化成 工業株式会社内
		(72) 発明者	上田 純生 千葉県君津郡袖ヶ浦町中袖 5 番 1 旭化成 工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 一雄

(54) 【発明の名称】 安定化されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～90 部
分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂
90～10 スチレン系樹脂 0～80 よりなる樹脂 100
と、【化 1】 式で示される安定剤 0.01～2 (重量
部) とから成る樹脂組成物。

【化 1】



【効果】 従来の非水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃
性スチレン系樹脂を用いた場合と比較して、熱エージン
グ、耐熱水性に於ける安定剤の効果が著しく優れてい
る。

(2)

特開平 4-239547

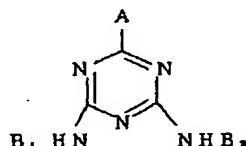
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂 10～90 重量部、(b) 部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂であって、該部分水添共役ジエン系ゴムは共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち 5～70 重量%が水添され、かつ、水添後の 1, 2-ビニル結合が 3 重量%以下、1, 4 結合量が 30 重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムである耐衝撃性スチレン系樹脂 90～10 重量部、(c) スチレン系樹脂 0～80 重量部

(d) 前記成分 (a)、(b)、(c) の合計量 100 重量部に対して、下記一般式で示される安定剤 0.01～2 重量部からなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【化 1】



(式中、A はアミノ基、水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基又はアリール基を、B₁、B₂ は各々独立に水素あるいはアルキル基を表わす。)

【請求項 2】 立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル類、有機イオウ系酸化防止剤及びアミン類のうち少なくとも 1 種を含有する請求項 1 記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた耐衝撃性、熱安定性及び耐環境亀裂性を有する樹脂組成物に関する。更に詳しくは、ポリフェニレン系樹脂を耐衝撃性スチレン系樹脂で補強するに際し、共役ジエン系ゴムの全二重結合の一部が水添された部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を用い、更に該耐衝撃性スチレン系樹脂を安定化するために十分な熱安定剤を配合してなる耐衝撃性、成形安定性及び耐熱水性が改良された樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンエーテル樹脂は耐熱性、電気特性、耐酸、耐アルカリ性等に優れ、しかも低比重、低吸水性である等の優れた特性を有する樹脂であるが、一方流動性が低いため熔融成形加工が難しく且つ衝撃強度が低いため若干脆いという欠点も有している。そして、これらの欠点を同時に改良するためにポリブタジエン成分を含む耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術が開発され、米国特許第 3383435 号明細書に開示されている。

【0003】 又、これとは別にマイクロ構造を特定したポ

2

リブタジエンを用いた耐衝撃性ポリスチレンを配合する技術も特公昭 54-20537 号公報に開示されている。該特公昭の技術はポリブタジエンの全マイクロ構造中の 1, 4 シス結合及びビニル基の含有量が、夫々 50 重量%以上及び 10 重量%以下であることを特徴としている。

【0004】 しかし、これらの技術では、マイクロ構造の如何に係らず二重結合の総量は変わらないため、二重結合の持つ化学的不安定さに基づく、酸化劣化等による物性変化の度合に極端な違いはなく、熔融成形、熱曝露あるいは光曝露等による物性の低下を回避することは非常に困難であった。一方、二重結合をほとんど含まない、水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体で補強する技術が、例えば、特開昭 50-71742 号公報に開示されているが、この技術でも熱安定性は優れたものの、耐衝撃性スチレン系樹脂のゴム粒子内にスチレン系重合体の分散粒子を含まないため、ゴム効率が低く、耐衝撃性を改良するためには多量のゴム成分を添加する必要があった。しかも水添されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体とポリフェニレンエーテル樹脂との親和性が必ずしも十分でないため、しばしば成形品に剥離が生じていた。

【0005】 加えてブタジエンブロック中の 1, 4-ブタジエン成分の水添率が高くなる程、ゴム成分のガラス転移点が上昇するため、かかる技術では十分な低温衝撃性を得ることができないのである。これとは別に、耐衝撃性スチレン系樹脂の剛性を保ちつつ衝撃強度を改良する技術が特開昭 64-90208 号公報に開示され、実施例にはポリフェニレンエーテル樹脂に配合した場合にも、従来の耐衝撃性スチレン系樹脂に比べ衝撃強度が改良されることが示されている。

【0006】 しかし、ポリフェニレンエーテル系樹脂を含む樹脂組成物は耐熱性が高いことが特徴であり、該公報開示の技術の 1, 2-ビニルの残基が多い領域では、高温で成形加工したり、熱曝露した場合、物性低下が大きくなるという問題点がある。更に、水添率が高い領域では低温衝撃強度が得られない等の問題点があり、ポリフェニレンエーテル系樹脂の物性改良のために求められている耐衝撃性スチレン系樹脂の充分満足のいく技術範囲を示すものにはなり得ていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、ポリフェニレンエーテル系樹脂に成形加工性及び耐衝撃性を賦与するに際し、上記した問題点、すなわち熔融加工工程及び熱曝露等によって物性の低下が起こらず、しかも耐熱水性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは研究の結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂を共役ジエン系ゴム

3

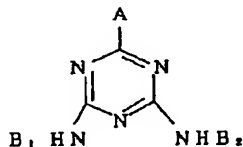
を含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって補強する場合に、共役ジエン系ゴム成分中の二重結合の量が多く成る程、酸化劣化を受け易く物性低下が大きくなること、更に二重結合の中でも、1, 2-ビニルの結合量が多く成ると酸化劣化が促進されスチレン系樹脂成分の主鎖分裂をも誘発し、物性低下をもたらすことを見出した。

【0009】そして、二重結合の総量が必要以上に多くなると、熱安定性及び剛性が低下し、必要以上に少くなると低温衝撃強度が低下するため、物性バランスを保つための適切な二重結合量が存在することを見出した。加えて、ポリフェニレンエーテル系樹脂に部分水添された共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を添加した場合、従来の共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂に比べ大幅に高い耐衝撃性及び耐環境亀裂性を示すということを見出した。

【0010】更に下記一般式で示される安定剤を配合した場合、従来の共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を用いた場合の効果からは予想できない程、熱安定性が改良され、熱履歴による耐衝撃性の低下も極めて少なく、且つ優れた成形安定性及び耐熱水性を示すことを見出した。

【0011】

【化2】



【0012】(式中、Aはアミノ基、水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基又はアリール基を、B₁、B₂は各々独立に水素あるいはアルキル基を表す。)加えて、立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル類、有機イオウ系酸化防止剤及びアミン類を少なくとも1種含有することで、熱安定性がさらに大幅に改良されることを見出して、本発明を完成した。

【0013】即ち、本発明は

(1) (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂10~90重量部、(b) 部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂であって、該部分水添共役ジエン系ゴムは共役ジエン系ゴムの全二重結合のうち5~70重量%が水添され、かつ、水添後の1, 2-ビニル結合が3重量%以下、1, 4結合量が30重量%以上である部分水添共役ジエン系ゴムである耐衝撃性スチレン系樹脂90~10重量部、(c) スチレン系樹脂0~80重量部

(d) 前記成分(a)、(b)、(c)の合計量100重量部に対して、下記一般式で示される安定剤0.01~2重量部からなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(3)

特開平 4-239547

4

【0014】

【化3】



【0015】(式中、Aはアミノ基、水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基又はアリール基を、B₁、B₂は各々独立に水素あるいはアルキル基を表す。)

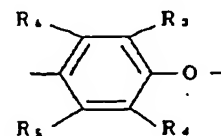
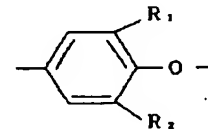
(2) 上記組成物と立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル類、有機イオウ系酸化防止剤及びアミン類のうち少なくとも1種とからなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物であり、安定化された樹脂組成物を提供するものである。

【0016】本発明の樹脂組成物は、高温下で長期に熱エージングによる物性の低下が小さく、かつ、熱水中に長時間浸漬しても物性低下が生じ難い。また、従来の技術に比べて、同一ゴム量による耐衝撃性の増加が大きい。ため、同一耐衝撃強度を得るためには少いゴム量で済み、元々、全二重結合量が少ない上に添加するゴム量が少いために組成物が燃焼し難くなり、難燃化する場合にも少い難燃剤量で目的を達成できるという利点を有する。

【0017】更に、本発明の樹脂組成物は剛性、低温衝撃性あるいは耐環境亀裂等の物性バランスにおいても、従来の技術では到達し得ない領域のものが得られるという特長を有する。本発明で用いる(a)成分のポリフェニレンエーテル系樹脂とは、一般式

【0018】

【化4】



【0019】(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は炭素数1~4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R₆、R₆は同時に水素ではない。)を繰返し単位とし、構成単位が上記一般

(4)

特開平4-239547

5

式からなる単独重合体、あるいは共重合体が使用できる。ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-nプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジ-nプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-nブチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-クロロエチル-1, 4-フェニレン)エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

【0020】ポリフェニレンエーテル共重合体は、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはオクレゾールとの共重合体あるいは2, 3, 6-トリメチルフェノール及びオクレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

【0021】本発明において、ポリフェニレンエーテル系樹脂の含有量は、10~90、好ましくは20~80重量部の範囲である。含有量が10重量部を下回る場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂による改良効果が十分発揮されなため好ましくなく、90重量部を超える場合、成形加工性あるいは耐衝撃性を改良するに十分な量の耐衝撃性スチレン系樹脂を添加することができなくなるため好ましくない。

【0022】本発明の(b)成分に用いる、耐衝撃性スチレン系樹脂に含まれる、部分水添共役ジエン系ゴムは、公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムを部分的に水添させることによって得られる。公知の方法で得られる共役ジエン系ゴムとは、通常、耐衝撃性スチレン系樹脂の製造に用いられる全てのゴムが含まれる。例えば、ポリブタジエン(ローシスポリブタジエン及びハイシスポリブタジエン)スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム等であり、中でも最も好ましいのはポリブタジエンである。

【0023】本発明において、部分水添共役ジエン系ゴムは全二重結合のうち、5~70、好ましくは10~60重量%が水添され、しかも1, 2-ビニル結合量が3重量%以下、好ましくは2重量%以下である。1, 4結合の量は30重量%以上であることが望ましい。全二重結合の水添率が5重量%を下回る場合には、部分水添の効果が十分に発揮されない。

【0024】例えば、水添前の1, 2-ビニル量が8重

6

量%の共役ジエン系ゴムを5重量%未満水添しても1, 2-ビニル量を3重量%以下にはできないし、全二重結合量の5重量%未満水添しても、耐衝撃性及び耐環境亀裂性はほとんど改良できない。水添率が70重量%を上回る場合、耐衝撃性、中でも低温衝撃性が十分に得られなくなるため好ましくない。

【0025】部分水添共役ジエン系ゴム中に含まれる1, 2-ビニル結合量が3重量%を上回る場合にはゴム成分が酸化され、更にスチレン系樹脂の主鎖分裂を誘発し易くなるため熱安定性を十分に改良し得ず好ましくない。更に、1, 4結合量が30重量%を下回る場合には耐衝撃性の改良効果が乏しくなるため好ましくない。本発明で用いられる部分水添共役ジエン系ゴムは上述の共役ジエン系ゴムを部分的に水添することによって得られる。

【0026】水添方法は、従来公知のいかなる方法を用いても良く、例えば、F. L. Ramp et al., J. Amer. Chem. Soc., 83, 4672 (1961)、記載のトリイソブチルボラン触媒を用いて水素添加する方法、Hung Yu Chen, J. Polym. Sci. Polym. Letter Ed., 15, 271 (1977)、記載のトルエンスルフォニルヒドラジドを用いて水素添加する方法、あるいは特公昭42-8704号公報に記載の有機コバルト-有機アルミニウム系触媒あるいは有機ニッケル-有機アルミニウム系触媒を用いて水素添加する方法等を挙げることができる。

【0027】本発明の実施において特に好ましい水素添加の方法は、1, 2-ビニル結合を1, 4結合に先だって選択的に水添できる触媒を使用する特開昭52-41890号公報に示される方法、あるいは低温、低圧の温和な条件下で水添が可能な触媒を用いる特開昭59-133203号、特開昭60-220147号公報に示される方法である。

【0028】本発明において、部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂の含有量は90~100、好ましくは80~20重量部の範囲である。含有量が90重量部を上回る場合にはポリフェニレンエーテル系樹脂を必要量添加できず、10重量部を下回る場合には部分水添共役ジエン系ゴムを十分に含有させることができないため、耐衝撃性及び耐環境亀裂性を十分に改良できず好ましくない。

【0029】本発明における(b)成分の部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂の製造方法は公知の方法によれば良く、制限されるものではないが、例えば、本願と同一出願人に係る特開昭64-90208号公報などに記載されている方法を好ましい例として挙げるができる。本発明の(c)成分に用いるスチレン系樹脂としては

① スチレン系化合物の重合体よりなる樹脂

7

② スチレン系化合物と、スチレン系化合物と共重合可能な化合物との共重合体よりなる樹脂

③ 前記①とゴム質重合体よりなる樹脂

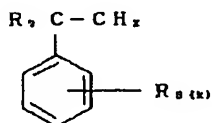
④ 前記②とゴム質重合体よりなる樹脂

などが挙げられる。

【0030】本発明の(c)成分に用いるスチレン系化合物とは、一般式

【0031】

【化5】



【0032】(式中、R₁は水素、低級アルキル又はハロゲンを示し、R₂はビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、kは0~5の整数である。)で表わされる化合物を意味する。これらの具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。

【0033】また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられる。

【0034】また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムあるいはエチレン-プロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。

以上①~④に挙げた樹脂の例として

① スチレン系化合物重合体よりなる樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-αメチルスチレン共重合体等

② スチレン系化合物とスチレン系化合物と共重合可能な化合物との共重合体よりなる樹脂としては、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等

③ スチレン系化合物の重合体とゴム質重合体とよりなる樹脂としてはゴム変性ポリスチレン等

④ スチレン系化合物とスチレン系化合物と共重合可能な化合物との共重合体及びゴム質重合体よりなる樹脂としては、ゴム変性スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム変性スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

【0035】スチレン系樹脂がゴム質重合体を含有する場合は、いずれも前記部分水添共役ジエン系ゴムと合せて、ゴム中に含まれる1,2-ビニル結合量及び1,4結合量が夫々3重量%以下及び30重量%以上であるこ

(5)

特開平4-239547

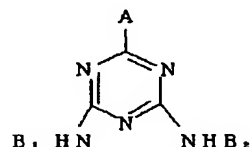
8

とが必要である。本発明において、スチレン系樹脂は熱変形温度及び成形加工性を調節するために用いられ、部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂によって目的が達成されれば添加しなくても良いが、必要によって80重量部まで添加できる。80重量部を上回る場合には、ポリフェニレンエーテル系樹脂及び部分水添共役ジエン系ゴムを含む耐衝撃性スチレン系樹脂を必要量添加できないため好ましくない。

【0036】本発明に用いられる安定剤は、一般式

【0037】

【化6】



【0038】(Aはアミノ基、水素、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を、B₁、B₂は各々独立に水素あるいはアルキル基を示す。)で表わされる化合物である。その代表例はメラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、グアニミン(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン)、2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン等が挙げられる。このうち特に好ましい安定剤はメラミンである。

【0039】この安定剤の分散性を改良するために通常よく知られている分散剤、例えば高級脂肪酸の金属塩あるいは高級脂肪酸エステル等を用い、安定剤の効果を十分に発揮する事が好ましい。本発明に用いられる安定剤の使用量は通常この種の安定剤が用いられる量でよく、前記成分(a)、(b)、(c)の合計量100重量部に対して0.01~2重量部、好ましくは0.03~1.5重量部が用いられ、特に好ましくは0.05~1重量部である。

【0040】本発明に用いられる立体障害フェノールとしては、通常酸化防止剤や加工安定剤として用いられるものであり特に限定されるものではないが、例えばオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ジヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、2-tert-ブチル-6-(3'-tert-ブチル-5'-メチル2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート。

特開平4-239547

10

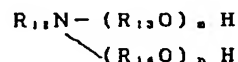
【0047】例えば、ジラウリル-3, 3'-チオージ
-プロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオージ
-プロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオージ
-プロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオージ
-プロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス
- (β -ラウリル-チオプロピオネート)、2-メルカ
プトベンゾイミダゾール、4, 4'-チオ-ビス-(3
-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) 等が挙げられ
る。

【0048】その使用量は前記成分（a）、（b）、（c）の合計量100重量部に対し0.01～2重量部であり、0.02～1.5重量部が好ましく、特に0.05～1重量部が好ましい。本発明に用いられるアミン類は下記（1）式に代表されるアルカノールアミン類（2）、（3）、（4）式に代表されるアルキルアミン、酸化アルキレン誘導体及び（5）式に示されるアミン類の単品又は混合物である。

(1) $N(R_i)$;
(R_i は各々独立に水素又は炭素数 1~4 の低級アルカノールであり、少なくとも 2 個の R_i はアルカノールである。)

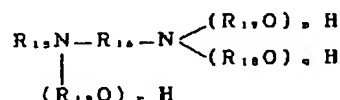
(2) $R_{10}NH-(R_{11}O)_aH$ (R_{10} はアルキル基、 R_{11} は炭素数2~4のアルキル基、 a は1~50の整数である。)

【化7】



【0050】(R₁₂はアルキル基、R₁₃、R₁₄は炭素数2～4のアルキル基、m、nは1～50の整数である。)

【化8】



【0052】(R₁₆はアルキル基、R₁₆は炭素数1~4のアルキル基、R₁₇、R₁₈、R₁₉は炭素数2~4のアル

(7)

特開平4-239547

11

12

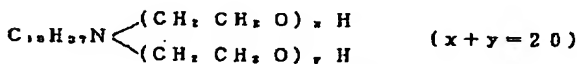
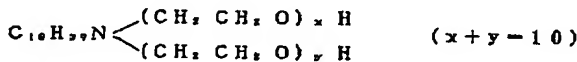
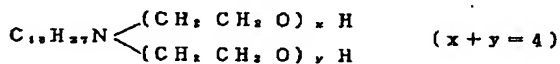
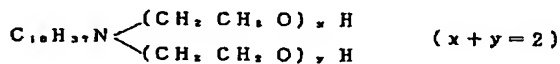
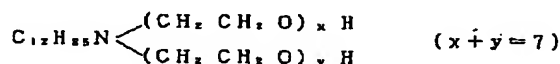
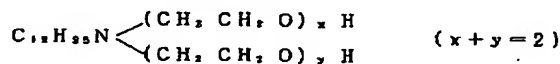
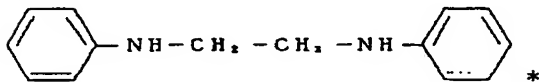
キル基、p, q, rは1~50の整数である。）

(5) N-CH₂-CH₂-N骨格をアミン分子に含有する化合物で下記(i), (ii)で示される化合物

(i)

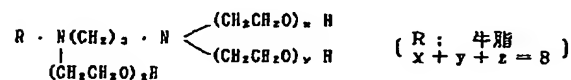
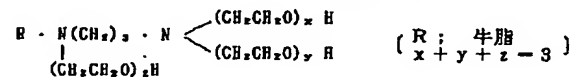
【0053】

【化9】



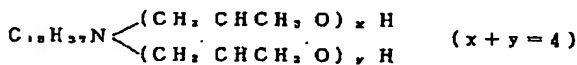
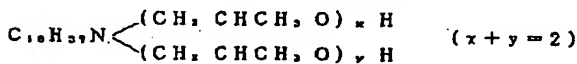
【0056】

【化11】



【0057】

【化12】



【0058】N, N' ジフェニルエチレンジアミン、トリエチルテトラミン等が挙げられる。これらは前記成分(a)、(b)、(c)の合計量100重量部に対して0.005~5、好ましくは0.1~3重量部用いられる。本発明の組成物には他の添加剤、例えば、可塑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、離型剤及びガラス繊維、炭素繊維等の繊維状補強剤、チタン酸カリウスイカーに代表される各種ウスイカー類、更にはガラスビーズ、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ウオラストナイ

ト等の充填剤を添加することができる。

【0059】難燃剤としては、芳香族リン酸エステル、赤リン、芳香族ハロゲン化合物、三酸化アンチモン等が特に有効である。本発明を構成する各成分を混合する方法はいかなる方法でもよいが、例えば、押出機、加熱ロール、バンバリーミキサー、ニーダー等を使用することができる。

【0060】

【実施例】以下に実施例を示すが本発明は以下の例に限

(8)

特開平4-239547

13

定されるものではない。以下、%及び部は、夫々重量%及び重量部を表わす。なお、以下の実施例及び比較例において用いた耐衝撃性スチレン系樹脂は次に述べる製造方法によって調製したものである。又、実施例及び比較例で用いた、耐衝撃性スチレン系樹脂とこれを調製するに際して用いた、共役ジエン系ゴム及び部分水添共役ジエン系ゴムは表2に示す通りのものである。

【0061】また、表3～5における物質名称は次のとおりである。

<安定剤>

*0-1;メラミン

*0-2;ベンゾグアナミン

<立体障害フェノール>

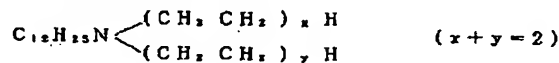
*1-1;オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

*1-2;ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

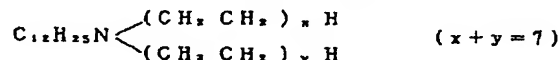
*1-3;2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート

*1-4;トリス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート

*1-5;2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-



【0064】*4-4;日本油脂(株)製、ニッサンナイミーンL-207 ※【0065】



【0066】

【製造例1】部分水添共役ジエン系ゴムの製造

実施例で用いる部分水添共役ジエン系ゴムは、代表的には、次に述べる方法で製造した。内容積10リットルの攪拌機付、ジャケット付オートクレーブを反応器として用いて、ブタジエン/*n*-ヘキサン混合液(ブタジエン濃度20%)を20リットル/hで*n*-ブチルリチウム/*n*-ヘキサン溶液(濃度5%)を70ml/hで導入し、重合温度110℃でブタジエンの連結重合を実施した。得られた活性重合体をメタノールで失活、別の内容積10リットルの攪拌機付、ジャケット付の反応器に重合体溶液8リットルを移し、温度60℃にて、水添触媒としてジ-*p*-トリルビス(1-シクロペンタジエン)チタニウム/シクロヘキサン溶液(濃度1.2ミリモル/l)250mlと、*n*-ブチルリチウム溶液(濃度6ミリモル/l)50mlとを0℃、2.0Kg/cm²の水素圧下で混合したものを添加、水素分圧3.0Kg/cm²にて60分間反応させた。得られた

14

* (4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン。

【0062】<有機亜リン酸エステル類>

*2-1;トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト

*2-2;トリノニルフェニルホスファイト

*2-3;3,9-ジオクタデシルオキシ-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5,5〕ウンデカン

10 <有機イオウ系酸化防止剤>

*3-1;ジステアリル-3,3'-チオ-ジプロピオネート

*3-2;ジラウリル-3,3'-チオ-ジプロピオネート

*3-3;ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオ-プロピオネート)

<アミン類>

*4-1;トリエタノールアミン

*4-2;トリイソプロパノールアミン

*4-3;日本油脂(株)製、ニッサンナイミーンL-202

【0063】

【化13】

※【0065】

【化14】

部分水添重合体溶液は、酸化防止剤として2,6-ジ-*tert*-ブチルヒドロキシトルエンを重合体当たり0.5部添加して、溶剤を除去した。

【0067】メタノール失活後にサンプリングして得た部分水添前のポリブタジエン及び部分水添ポリブタジエンの分析値は表1に示す通りであった。

【0068】

【製造例2】耐衝撃性スチレン系樹脂の製造

実施例で用いる耐衝撃性スチレン系樹脂は、塊状重合法によって製造した。代表例を次に述べる。表1の部分水添ポリブタジエン10部をスチレン90部とエチルベンゼン8部に溶解し、更にスチレンに対して0.05部のベンゾイルパーオキシドと0.10部のα-メチルスチレン2量体を添加し、80℃で4時間、110℃で4時間、150℃で4時間、攪拌下に重合を行った。更に、230℃前後で30分間加熱処理を行い、その後、未反応スチレン及びエチルベンゼンの真空除去を行い、表2に示す耐衝撃性スチレン系樹脂No.1を得た。

15

【0069】得られた耐衝撃性スチレン系樹脂中の部分水添ポリブタジエンの含有量は11%であり、ポリスチレンの分散粒子を含んだ状態での部分水添ポリブタジエンの平均粒子径は2.7 μ mであった。以下、実施例及び比較例に用いる耐衝撃性樹脂も同様に塊状重合法により製造した。その結果を表2に示す。

【0070】

【実施例1】極限粘度0.50（クロロホルム中30℃にて測定）のポリ2,6-ジ-メチル-1,4-フェニレンエーテル（以下PPEと略称する）45重量部、表2のNo.1に示す耐衝撃性ポリスチレン（以下HIPSと略称）55重量部にメラミン0.1重量部を混合し、シリンダー温度320℃に設定されたPCM-30ニ軸押出機（池貝鉄工（株）製）を用いて、溶融混練しペレット化した。えられたペレットをシリンダー温度290℃に設定したIS-80C射出成形機（東芝機械（株）製）で、厚さ1/8インチのアイソット衝撃強さ測定用試験片に成形した。この試験片を125℃に設定した熱風循環恒温槽中に500Hrs放置し、エージング試験を行った。エージング試験前後のアイソット衝撃強さをASTMD-256に基いて測定した。又、耐熱水性試験として同じ試験片を90℃の熱水中に1000Hrs浸漬試験を行い、浸漬前後のアイソット衝撃強さを測定し、保持率（%）を求めた。以上の結果を表3に示す。

【0071】

【実施例2】実施例1のメラミンを0.3重量部にする以外は全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0072】

【実施例3】実施例1に更に立体障害フェノールとして、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネートを0.1重量部添加する以外は、実施例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0073】

【実施例4】実施例1に更に有機亜リン酸エステルとして、トリス（2,4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトを0.3重量部添加する以外は実施例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0074】

【実施例5】実施例1に更に有機イオウ系酸化防止剤としてジステアリル-3,3'-チオジ-プロピオネートを0.2重量部添加する以外は実施例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0075】

【実施例6】実施例1に更にアミン類として、トリエタノールアミンを0.5重量部添加する以外は実施例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0076】

【比較例1】実施例1のメラミン0.1重量部を無添加とする以外は実施例1と全く同様に行なった。結果を表

(9)

特開平 4-239547

16

3に示す。

【0077】

【比較例2】比較例1に用いた耐衝撃性ポリスチレンを表2のNo.2に示す耐衝撃性ポリスチレンに変更する以外は比較例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0078】

【比較例3】実施例1に用いた耐衝撃性ポリスチレンを表2のNo.2に示す耐衝撃性ポリスチレンに変更する以外は実施例1と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0079】

【比較例4】実施例6に用いた耐衝撃性ポリスチレンを表2のNo.2に示す耐衝撃性ポリスチレンに変更する以外は実施例6と全く同様に行なった。結果を表3に示す。

【0080】

【実施例7~17】実施例1に更に立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル、有機イオウ系酸化防止剤及びアミン類のうち表4に示す物質と量を添加する以外は全く同様に行なった。結果を表4に示す。

【0081】

【実施例18】実施例1のHIPSを表2のNo.3に示すHIPSに変更し、かつ、メラミンの添加量を0.3重量部にする以外は全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0082】

【実施例19~22】実施例18に更に立体障害フェノール、有機亜リン酸エステル、有機イオウ系酸化防止剤及びアミン類のうち表5に示す物質と量を添加する以外は実施例18と全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0083】

【比較例5】実施例18のメラミンを無添加にする以外は全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0084】

【比較例6】実施例18のHIPSを表2のNo.4のHIPSに変更する以外は全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0085】

【実施例23】実施例18のHIPSを表2のNo.5のHIPSに変更し、かつ、立体障害フェノールとしてペンタエリスリチル-テトラキス-（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）を0.2重量部添加する以外は実施例18と全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0086】

【実施例24】実施例23のメラミンのかわりにベンゾグアニミン0.5重量部を加える以外は実施例23と全く同様に行なった。結果を表5に示す。

【0087】

【表1】

ポリブタジエン	5% SV** (25°C cps)	水添率** (%)	マイクロ構造(%)**			
			1,2-ビニル結合	1,4 結合	水添1,2-ビニル結合	水添1,4 結合
未 水 添	65	0	13	87	—	—
部分水添	70	30	1	69	12	18

*a スチレンを溶剤とした5%溶液を用いキャノンフェンスケ型粘度計で測定した溶液粘度。

*b 水添率及びマイクロ構造は重クロロホルム溶液として、FT-NMRを用いて分析した。

【0088】

【表2】

耐衝撃性スチレン系樹脂 NO.			1	2	3	4	5
共役ジエン系ゴム種			ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン	ポリブタジエン
未水添 ゴム	5% SV		65	65	65	65	60
	1,2-ビニル結合量(%)		13	13	3	3	8
	1,4	シ ス (X)	94	94	94	94	94
	結合量	トランス(X)	53	53	3	3	56
部分水添 ゴム	5% SV		70	65	72	65	65
	水 添 率 (X)		30	0	20	0	15
	1,2-ビニル結合量(X)		1	13	1	3	1
	1,4 結合量 (X)		69	87	79	97	84
耐衝撃性 スチレン 系樹脂	スチレン化合物		スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
	ゴム含有量 (X)		11	11	11	11	11
	ゴム平均粒子径 (μm)		2.7	2.5	2.5	2.6	2.5

【0089】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
HIPS中 ゴムの性状	表2樹脂No.	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
	水 添 率 (%)	30	30	30	30	30	30	30	0	0	0
	残 存 1,2-ビニル (%)	1	1	1	1	1	1	1	13	13	13
	残 存 1,4 結 合 (%)	69	69	69	69	69	69	69	87	87	87
組 成 (重量部)	P P E	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	HIPS (上記)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	安 定 剤	**0.1	**0.3	**0.1	**0.1	**0.1	**0.1			**0.1	**0.1
	立体障害フェノール			**0.1							
	有機亜リン酸エステル				**0.3						
	有機イオウ系酸化防止剤					**0.2					
	アミン類						**0.5				**0.5
	熱エージング120D (kg/cm/cu)										
耐 熱 水 性 (保持率%)	エージング前	16.4	17.4	18.0	17.4	16.9	19.2	14.6	8.6	9.4	10.0
	エージング後	9.8(60)	11.3(65)	12.2(68)	11.3(65)	11.8(70)	15.4(80)	6.9(47)	3.0(35)	4.0(43)	5.5(55)

【0090】

【表4】

(11)

特開平4-239547

19

20

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
HIPS中 ゴム性状	表2樹脂Na	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添率(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	残存1,2-ビニル(%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	残存1,4結合(%)	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69
組成 (重量部)	P P E	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	HIPS (上記)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	安定剤	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1	**+0.1
	立体障害フェノール	**+0.2	**+0.2	**+0.2	**+0.2							
	有機亜リン酸エステル					**+0.3	**+0.3					
	有機イオウ系酸化防止剤							**+0.3	**+0.3			
	アミン類									**+0.5	**+0.5	**+0.5
熱エージング 1200 (kg/cm/cm)	エージング前	17.4	17.6	18.0	17.6	17.5	17.5	17.0	17.2	19.4	19.5	19.2
	エージング後(保持率%)	11.7(67)	11.6(66)	12.6(70)	12.6(70)	11.7(67)	11.7(67)	11.7(69)	12.4(72)	15.5(80)	16.0(82)	15.2(79)
耐熱水性 (保持率%)		77	73	70	72	79	80	69	70	86	89	84

【0091】

【表5】

		実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例5	比較例6	実施例23	実施例24
HIPS中 ゴムの性状	表2樹脂Na	3	3	3	3	3	3	4	5	5
	水添率(%)	20	20	20	20	20	20	0	15	15
	残存1,2-ビニル(%)	1	1	1	1	1	1	3	1	1
	残存1,4結合(%)	79	79	79	79	79	79	97	84	84
組成 (重量部)	P P E	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	HIPS (上記)	55	55	55	55	55	55	55	55	55
	安定剤	**+0.3	**+0.3	**+0.3	**+0.3	**+0.3		**+0.3	**+0.3	**+0.5
	立体障害フェノール		**+0.2	**+0.2	**+0.2	**+0.2			**+0.2	**+0.2
	有機亜リン酸エステル			**+0.3	**+0.3	**+0.3				
	有機イオウ系酸化防止剤				**+0.3					
	アミン類					**+0.5				
熱エージング 1200 (kg/cm/cm)	エージング前	16.3	17.5	18.2	18.9	19.4	13.4	12.4	16.4	16.7
	エージング後(保持率%)	9.8(60)	12.4(71)	12.7(70)	14.0(74)	15.1(78)	5.6(42)	5.2(42)	11.3(69)	11.9(71)
耐熱水性 (保持率%)		61	69	74	78	85	51	40	65	63

【0092】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は耐衝撃性及び高温成形時の熱安定性が改善され、かつ、高温成形された加工品の長期高温下での物性の保持が改善されるとともに耐熱水性に優れた有用な成形材料である。而して、本発

明の該組成物の成形品は、自動車部品や、給排水設備等に、難燃化したものは家電部品や配電部品等に好適であり、耐久性が優れるため製品寿命の延長に大いに役立つものである。